Ueber die

Einwirkung von Thionylchlorid

auf

einige tertiäre und sekundäre Amine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Paul Schindler

aus Breslau (Prausnitz.)

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1899.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

Seiner lieben Mutter

aus Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0059

Einleitung.

Mit Hülfe von Thionylchlorid ist es A. Michaelis und seinen Schülern gelungen den Schwefel bez. das Radical SO in eine Reihe organischer Ammoniakabkömmlinge einzuführen und so zu einer grossen Anzahl neuer wohlcharakterisirter Verbindungen zu gelangen.

Im allgemeinen verhält sich Thionylchlorid gegen organische Körper folgendermassen:

1) Säuren bilden mit Thionylchlorid nach K. Heumann und P. Köchlin[1] die Säurechloride:

$$C_6H_5COOH + SOCl_2 = C_6H_5COCl + HCl + SO_2$$

Benzaldehyd giebt nach A. Michaelis und Loth[2] Benzalchlorid.

2) Gegen Alkohole verhält sich Thionylchlorid, wie Carius[3] zeigte, wie ein Säurechlorid, es bilden sich also die Ester der Schwefligensäure:

$$2C_2H_5OH + SOCl_2 = (C_2H_5O)_2SO + 2HCl$$

3) Benzol und dessen Homologe geben nach C. E. Colby und M. Loughlin[4] sowie C. Parker[5] bei Gegenwart von Aluminiumchlorid die Sulfoxide:

$$2C_6H_6 + SOCl_2 = (C_6H_5)_2SO + 2HCl.$$

[1] Ber. 16. 2. 1625.
[2] Ber. 27. 2. 2540.
[3] Lieb. Ann. 111. 93.
[4] Ber. 20. 1. 195.
[5] Ber. 23. 1. 1845.

4) Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Ammoniakabkömmlinge ist, wie schon oben erwähnt, von A. Michaelis und seinen Schülern in eingehender und ausgedehnter Weise untersucht worden, und es sei in Folgendem ein kurzer Überblick über diese Reaktionen gegeben.

a) Säureamide[1] liefern mit Thionylchlorid die Nitrile, z. B.

$$CH_3CONH_2 + SOCl_2 = CH_3CN + SO_2 + 2HCl.$$

Diese Reaktion versagt jedoch bei m-Amidobenzamid.

b) Die Carbaminsäureester[2] geben indessen Allophansäureester:

$$2CO\begin{matrix}<^{NH_2}_{OR}\end{matrix} + SOCl_2 = CO\begin{matrix}<^{NH}_{OR}\end{matrix} - CONH_2 + HCl + SO_2 + RCl.$$

Thionylchlorid und Allophansäureester geben unter Druck Cyanursäure unter Abspaltung von Alkohol.

c) Die primären[3] aliphatischen und aromatischen Mon- und Diamine setzen sich mit wenigen, weiter unten angeführten Ausnahmen, in ätherischer oder Benzollösung glatt um, indem die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch SO ersetzt werden, nach folgender Gleichung:

$$3RNH_2 + SOCl_2 = RN{=}SO + 2RNH_2 . HCl.$$

Es wurden so z. B. erhalten:

Thionylmethylamin $CH_3N{=}SO$

Thionyläthylendiamin $\begin{matrix}CH_2N{=}SO\\ |\\ CH_2N{=}SO\end{matrix}$

Thionylanilin $C_6H_5N{=}SO$

Thionylbenzidin $\begin{matrix}C_6H_4N{=}SO\\ |\\ C_6H_4N{=}SO\end{matrix}$

[1] Lieb. Ann. 274.

[2] Ber. 26. 2. 2171.

[3] Lieb. Ann. 274 u. Ber. 30. 1. 1009.

Ferner geben primäre aromatische Amine,[1] welche Cl, Br, J, Fl, NO_2, OR, COOR enthalten, leicht Thionylamine, z. B.

Thionylmonochloraniline

$$C_6H_4 < \begin{matrix} Cl \\ N=SO, \end{matrix}$$

Thionylnitraniline

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ N=SO, \end{matrix}$$

Thionylanisidine

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O\,CH_3 \\ N=SO. \end{matrix}$$

Thioylamidobenzoesäureäthylester

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COO\,C_2H_5 \\ N=SO. \end{matrix}$$

Bei den aromatischen primären Aminen wirkt Thionylchlorid auch auf das in Benzol suspendirte salzsaure Salz unter Bildung der Thionylverbindung ein, während dies bei den aliphatischen Aminen nicht der Fall ist.

Die Thionylverbindungen der primären aliphatischen Amine entstehen auch durch Umsetzung mit Thionylanilin.

Einige Amine machen jedoch von der oben dargelegten Reaktion eine Ausnahme.

So verhält sich Allylamin[2] anders wie Propylamin; vom ersteren kann keine Thionylverbindung erhalten werden, während diejenigen ungesättigten Amine, bei welchen die Amidogruppe von der doppelten Bindung weit entfernt ist, wie z. B.

Butallylmethylcarbamin

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-NH_2$$

die Thionylverbindungen liefern.

---

[1] Lieb. Anm. 274.

[2] Ber. 26. 2. 2158.

Ferner giebt Benzylamin[1] mit $SOCl_2$ keine Thionylverbindung sondern Benzaldehyd, salzsaures Benzylamin und einen schwefelhaltigen Körper, welcher in die wässrige Lösung als trithion- und thioschwefelsaures Ammoniak übergeht.

Hingegen liefern die Tolubenzylamine[2] die entsprechenden Thionylverbindungen, welche sich erst bei höherer Temperatur zu Aldehyden umsetzen. Diese Umsetzung kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} N:SO = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CHO \end{matrix} + NHS.$$

Mit denjenigen Homologen des Benzylamins,[3] bei welchen das Phenyl durch mehr als ein Kohlenstoffatom mit der Amidogruppe verbunden ist, bildet $SOCl_2$ glatt Thionylamine, die keine Aldehyde liefern, z. B.

Thionyl-β-phenyläthylamin

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - N = SO.$$

Mit denjenigen substituierten Benzylaminen,[4] bei denen in der CH_2-Gruppe ein Wasserstoffatom durch C_6H_5 oder CH_3 ersetzt ist, liefert Thionylchlorid, Thionylamine, aus welchen bei relativ hoher Temperatur Ketone entstehen, so liefert z. B.

Thionylbenzhydrylamin

$$(C_6H_5)_2CHN = SO$$

Benzophenon.

Ferner giebt o-Phenylendiamin Piazthiol[5] $C_6H_4N_2S$, während die p- und m-Verbindung in die Thionylverbindungen übergehen; dasselbe ist bei o- und m-Naphtylendiamin[6] der Fall.

[1] Lieb. Ann. 274.
[2] Ber. 26. 2. 2165.
[3] Ber. 26. 2. 2168.
[4] Ber. 26. 2. 2168.
[5] Lieb. Ann. 274. 262.
[6] Ber. 28. 2. 2203.

Von den substituierten p-Phenylendiaminen[1] lassen sich leicht die Thionyl-Verbindungen darstellen, z. B. Thionyl-p-amidodimethylanilin:

$$C_6H_4 \begin{matrix} N=SO \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Die Thionylverbindungen der primären Amine sind schwach gelb bis rot gefärbte Flüssigkeiten oder Krystalle welche sich mit Wasser langsam, mit Säuren oder Alkalien aber schnell unter Rückbildung des Amins umsetzen nach folgender Gleichung:

$$RN:SO + H_2O = RNH_2 + SO_2.$$

Gegen Wasser sind sie um so beständiger, je mehr Methylgruppen der aromatische Rest besitzt.

d) Die sekundären aliphatischen Amine setzen sich, wie in dem experimentellen Teil dieser Arbeit gezeigt wird, so um, dass die Amidwasserstoffatome zweier Moleküle durch SO ersetzt werden und Körper wie $[(CH_3)_2N]_2SO$ entstehen.

Gegen Wasser und Säuren verhalten sich letztere ebenso wie die Thionylverbinduugen der primären Amine. Bei den gemischten sec. Aminen[2] tritt SO (bei Gegenwart von Aluminiumchlorid) in den aromatischen Rest, also zu dem Kohlenstoff, während es hier nicht gelungen ist, die N-Thionylverbindungen zu erhalten. Die erstgenannte Art von Verbindungen oder die C-Thionylamine unterscheiden sich von den N-Thionylverbindungen dadurch, dass beim Zusatz verdünnter Schwefelsäure nicht der Geruch nach Schwefeldioxyd auftritt.

Piperidin[3] giebt die N-Thionylverbindung.

e) Die tertiären aromatischen Amine geben mit Thionylchlorid entweder Thioverbindungen und Sulfosäurechloride,[4] oder es entstehen, eigentümliche rot gefärbte Verbindungen,[5] aus denen sich die C-Thionylverbindung isoliren lässt.

[1] Ber. 31. 2181.
[2] Ber. 23. 2. 3019.
[3] Ber. 28. 1. 1012.
[4] Ber. 23. 1. 553.
[5] Experim. Theil dieser Arbeit.

f) Die primären und sekundären unsymetrischen Hydrazine[1] setzen sich mit Thionylchlorid zu den entsprechenden Thionylverbindungen, den Thionylhydrazonen um:

$$3\,RNH-NH_2 + SOCl_2 = RNHN=SO + 2\,RNH.NH_2.HCl.$$

Eine sehr bequeme und glatte Darstellungsweise der Thionylhydrazone beruht ferner auf der Wechselwirkung von Thionylanilin mit Hydrazinen.[2] Es wurden so z. B. erhalten:

Thionylphenylhydrazon

$C_6H_5NH-N=SO$,

Thionylallylphenylhydrazon

$(C_6H_5)_2>N-N=SO$ u. a.

Auf ein symmetrisches sec. Hydrazin, das Hydrazobenzol, wirkte $SOCl_2$ oxydierend, indem sich unter Schwefelabscheidung Azobenzol bildete.[3]

Auch die in dem aromatischen Radical durch Halogene oder Nitrogruppen substituierten Hydrazine, sowie die Hydrazinbenzoesäuren bilden Thionylverbindungen,[4] z. B.

Nitrothionylphenylhydrazon

$C_6H_4<^{NO_2}_{NH-N=SO}$,

Chlorthionylphenylhydrazon

$C_6H_4<^{Cl}_{NH-N=SO}$,

Benzoesäurethionylhydrazon

$C_6H_4<^{COOH}_{NH-N=SO}$.

Einige primäre Hydrazine, wie z. B. Phenyl o- und p-Tholylhydrazin gehen auch beim Einleiten von Schwefel-

[1] Lieb. Ann. 270, 114 u. Ber. 23. 1. 474.
[2] Ber. 24. 1. 751.
[3] Ann. 274, 204.
[4] Ber. 27. 2. 2549.

dioxyd in ihre heisse Lösung in Benzol in die Thionylhydrazone über.

Die Thionylhydrazone sind meist gelbe bis gelbrote oder rote Krystalle oder auch gelbe Flüssigkeiten, welche mit Wasserdämpfen fast unzersetzt flüchtig sind.

Verdünnte Säuren wirken nur wenig ein, mit Alkalien jedoch setzen sie sich leicht um unter Bildung von schwefligsaurem Alkali und Rückbildung des Hydrazins.

g) Die Amidoazokörper[1] reagieren mit Thionylchlorid unter Bildung der Thionylverbindungen, z. B.

Thionylmonoamidoazobenzol

$$C_6H_5N{=}NC_6H_4N{-}SO.$$

Die beiden p-Azoamidotoluole[2] gehen leicht in die betreffenden Thionylverbindungen über, das o-Azoamidotoluol aber schwieriger, beim Erhitzen liefert letzteres unter Abscheidung von S und SO_2 Pseudoazimidotoluol nach folgender Gleichung:

$$2\,C_7H_6{<}\begin{matrix}N{=}SO\\N{=}N\,C_7H_7\end{matrix} = 2\,C_7H_6{<}\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}{>}NC_7H_7 + SO_2 + S$$

p-Azoamidonaphtalin liefert ebenfalls die Thionylverbindung, während Benzol-o-azo-β-naphtylamin $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_{10}H_6NH_2$ und β-Naphtyl-o-azo-β-naphtylamin $C_{10}H_7{-}N{=}N{-}C_{10}H_6NH_2$ nur Spuren von Thionylverbindungen, der Hauptmenge nach aber Pseudoazimidoverbindungen geben.

Die Thionylamidoazoverbindungen sind gelbe, rote oder braun bis braunrote Krystalle, welche mit Wasser allmählich, mit verdünnten Säuren schnell die Base unter Abscheidung von SO_2 regenerieren.

h) Die α-Hydroxylamine[3] reagieren mit $SOCl_2$ ebenfalls, indem sich Thionylhydroxylamine bilden, z. B.

Thionylbenzylhydroxylamin

$$C_6H_5CH_2{-}O{-}N{-}SO,$$

[1] Ann. d. Chemie 274. 250.

[2] Ber. 28. 2. 2192.

[3] Ber. 26. 2. 2155.

eine gelb gefärbte Flüssigkeit, welche mit Wasserdämpfen zum Theil unzersetzt destillierbar ist, schnell aber mit Alkalien oder verdünnten Säuren zersetzt wird.

Aus allen Thionylverbindungen, in denen die Stickstoffwasserstoffatome durch SO ersetzt sind, entstehen durch Anziehung von Feuchtigkeit die Thionaminsäuren.[1] Im Allgemeinen existiren je zwei solcher Verbindungen, von denen die eine aus 1 Mol. der Base und 1 Mol. SO_2, die andern aus 2 Mol. der Base und 1 Mol. SO_2 bestehen. In der aromatischen Reihe ist die erste Verbindung unbeständig und geht leicht in die zweite über; in der aliphatischen Reihe aber kann namentlich bei den Anfangsgliedern nur die erste Verbindung leicht erhalten werden, während die höheren Glieder beide Verbindungsarten bilden, z. B.

Aethylthionaminsäure

$C_2H_5NHSOOH$,

Phenylthionaminsaures Anilin

$C_6H_5NHSO_2NH_3C_6H_5$,

Phenylthionhydrazinsäure

$C_6H_5NH-NHSOOH$,

Benzylthionhydroxylaminsaures Benzylhydroxylamin

$C_7H_7-O-NH-SO_2-NH_3-O-C_7H_7$.

Aus dem Verhalten des Thionylchlorids gegen primäre Amine, Hydrazine und Hydroxylamine geht hervor, dass das Radikal SO Aldehydcharakter besitzt und in analoger Weise, wie z. B. der Formaldehydrest CH_2, in diese Verbindungen eintritt, z. B.

Aethylmethylenamin
$C_2H_5N=CH_2$,

Thionyläthylamin
$C_2H_5N=SO$,

[1] Ann. 274. 182.

Formaldehydphenylhydrazon	Thionylphenylhydrazon
$C_6H_5NH-N=CH_2$.	$C_6H_5NH-N=SO$.
Formaldehydbenzylhydroxylamin	Thionylbenzylhydroxylamin
$C_6H_5CH_2-O-N=CH_2$.	$C_6H_5CH_2-O-N=SO$.

Bei einigen Reaktionen liefert das Thionylchlorid statt der Thionyl- die Thioverbindungen. So entsteht bei Einwirkung von $SOCl_2$ auf Zinkalkyl nach Gauhe[1] Thioäthyl, auf Phenol nach Tassinari[2] Dioxythiobenzol, auf Acetessigester nach A. Michaelis und Philips[3] Thiacetessigester, auf Anisol, Phenetol und Naphtoläther nach A. Michaelis[4] und Loth die entsprechenden Thioverbindungen. Das Thionylchlorid scheint sich bei diesen Reaktionen in vierfach Chlorschwefel und Schwefeldioxyd bez. zweifach Chlorschwefel und Sulfurylchlorid zu spalten, wie es folgende Gleichungen zeigen:

$$2SOCl_2 = SCl_4 + SO_2$$
$$2SOCl_2 = SCl_2 + SO_2Cl_2.$$

Diese Spaltung ist ferner durch die Versuche von Böttticher[5] und Prinz[6] bei dem Verhalten des Thionylchlorids gegen Aethylsulfid bez. Natriummercaptid beobachtet worden.

Bei dem Studium der Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre aromatische Amine durch A. Michaelis und Godchaux[7] zeigte sich ebenfalls diese Spaltung, wobei der Chlorschwefel Thioverbindungen und das Sulfurylchlorid Sulfosäurechloride der tertiären aromatischen

[1] Lieb. Ann. 143. 266.
[2] Ber. 23. R. 136.
[3] Ber. 23. 1. 559.
[4] Ber. 27. 2. 2540.
[5] Lieb. Ann. 223, 348.
[6] Lieb. Ann. 223, 375.
[7] Ber. 23. 1. 553.

Amine lieferten. Zur weiteren Aufklärung dieser Reaktion nahm ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis die Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre aromatische Amine wieder auf.

Die Einwirkung geschah früher so, dass das Thionylchlorid auf das betreffende Amin beide nur in wenig Äther gelöst, (10 g $SOCl_2$ in 15 ccm Äther und 30 g $C_6H_5N(CH_3)_2$ in 50 ccm Äther) tropfenweise unter Eiskühlung zugegeben wurde. Es schied sich hierbei unter heftiger Reaktion eine dunkle Masse ab, aus welcher die Thioverbindung und die Sulfosäurechloride als freie Sulfosäuren isoliert wurden.

Zum Unterschiede von dieser Reaktion liess ich die Reagentien in starker Verdünnung und unter Kühlung in einer Kältemischung auf einander einwirken. Die Resultate dieser Untersuchung sollen in der nachstehenden Experimental-Untersuchung dargelegt werden.

Im allgemeinen verläuft die Reaktion folgendermassen:

Aus dem Lösungsmittel scheiden sich schöne rote Krystalle ab, deren Analyse auf folgende Verbindung schliessen lässt:

$$[2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + SOCl_2].$$

Durch Behandeln mit Eiswasser werden diese Krystalle zersetzt, es resultiert eine sauer reagierende Flüssigkeit und ein in derslben unlösliches gelbes amorphes Pulver.

Aus der sauren Flüssigkeit scheiden sich beim Übersättigen mit Alkali viel Dimethylanilin und etwas Thiodimethylanilin ab, während dimethylanilinsulfinsaures Alkali neben etwas dimethylanilinsulfonsaurem Alkali in Lösung bleiben.

Das gelbe Pulver scheint aus Dimethylanilinsulfinsäure, Dimethylanilin und Schwefeldioxyd zusammengesetzt zu sein.

Den roten Körper könnte man der obigen Formel entsprechend als Derivat des Thionylchlorids auffassen, in

welchem ein Chloratom des Thionylchlorids durch Dimethylanilin ersetzt ist plus salzsaurem Dimethylanilin, wie es folgende Formel veranschaulicht:

$$\left[OS<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}+C_6H_5N(CH_3)_1.HCl\right]$$

Das Chlorid erleidet nun durch Wasser eine Spaltung nach 2 Richtungen, je nachdem Eiswasser oder Wasser von Zimmertemperatur zur Zersetzung angewandt wird, entsprechend folgenden Gleichungen:

1) Zersetzung durch Eiswasser:

$$2\,OS<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}+HOH=$$

$$OS<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}+SO_2+2\,HCl,$$

2) Zersetzung durch Wasser von Zimmertemperatur:

$$3\,OS<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}+2\,HOH=S<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$$

$$+O_2S<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\OH\end{matrix}+SO_2+3\,HCl.$$

Letztere Gleichung könnte auch eine Erklärung geben für die von A. Michaelis und Godchaux beschriebene Reaktion.

Im Anschluss auf die Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre aromatische Amine haben A. Michaelis und Godchaux ferner Thionylchlorid auf gemischte sekundäre Amine einwirken lassen, in der Absicht, die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome zweier Moleküle des sekundären Amins durch das Radikal Thionyl zu ersetzen und z. B. folgenden Körper zu erhalten

$$OS<\begin{matrix}N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\\N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5.\end{matrix}\end{matrix}$$

Diese Verbindung konnte jedoch nicht gefasst werden, obwohl bei der Einwirkung der beiden Reagentien salz-

saures Monomethylanilin in grosser Menge abgeschieden wurde. Indessen gelang es, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einen isomeren Körper zu erhalten, in welchem Thionyl für zwei Wasserstoffatome zweier Moleküle des Benzolkerns substituiert ist:

$$OS<\begin{matrix}C_6H_4NHCH_3\\C_6H_4NHCH_3.\end{matrix}$$

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis wiederholte ich die erstere Einwirkung, kam aber selbst bei peinlichster Vermeidung jeder Feuchtigkeitsanziehung ebenfalls zu keinem sicheren Resultat. Hingegen erhielt ich bei den rein aliphatischen sekundären Aminen durch Thionylchlorid gut charakterisierte Verbindungen, in denen die beiden Chloratome des Thionylchlorids durch sekundäre Aminreste ersetzt wurden. Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:

$$4\,(C_2H_5)_2NH+SOCl_2=$$

$$OS<\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}+2\,(C_2H_5)_2NH.HCl.$$

Diese Thionylverbindungen, sowie das von A. Michaelis[1] und Schramm dargestellte Thionylpiperidin sind die ersten Verbindungen, welche den substituierten Harnstoffen entsprechen:

Thionyldiäthylamin

$$OS<\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2.\end{matrix}$$

Tetraäthylharnstoff

$$OC<\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2.\end{matrix}$$

[1] Ber. 28. 1. 1012.

Experimenteller Teil.

Thionylchlorid und Dimethylanilin.

Zu 60 g Dimethylanilin (3 Mol.), welche in 1 kg wasserfreiem Petroläther gelöst waren, wurden, nachdem die Lösung in einer Kältemischung stark abgekühlt war, 20 g Thionylchlorid (1 Mol.) mit 200 g Petroläther verdünnt tropfenweise und unter Umrühren hinzugefügt. Es schied sich anfangs ein gelber Niederschlag aus, welcher bald eine dunkelrote Färbung annahm und sich reichlich in schönen dunkelroten Krystallen absetzte, deren Menge noch zunahm, nachdem das Ganze ausserhalb der Kältemischung bei Zimmertemperatur einige Stunden gestanden hatte. Dieser Körper erwies sich als äusserst hygroskopisch und wurde an feuchter Luft bald gelb und schmierig. Um eine Analyse davon ausführen zu können, wurde die Verbindung in gewogenen Reagenzgläsern dargestellt und zwar so, dass die oben beschriebene stark abgekühlte Lösung von Thionylchlorid und Dimethylanilin in leichtsiedendem Petroläther, aus welcher sich schon ein Teil des roten Körpers abgeschieden hatte, in Reagenzgläser abgegossen und letztere unter eine Exsikkatorglocke gebracht wurden; es schied sich dann noch eine zur Analyse genügende Menge der Verbindung aus. Der Petroläther wurde hierauf abgegossen, im Vakuumexsikkator vollständig entfernt, die Röhrchen wieder gewogen, dann in Schiessröhren gebracht und zur Schwefel- und Chlor-

bestimmung mit Brom und Wasser bez. Salpetersäure und salpetersaurem Silber erhitzt. Es gelang nicht die Stickstoffbestimmung durch Verbrennen mit Bleichromat auszuführen, da sich die Verbindung mit letzterem nicht mischen liess. Um zu einem genauen Resultat zu gelangen, wurde die Verbindung, wie oben beschrieben, in vorher gewogenen Kölbchen dargestellt und darin nach Kjeldahl mit konz. Schwefelsäure und Kaliumpermanganat behandelt. Die Analysenresultate lassen diese rote Verbindung als eine Vereinigung von 2 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. Thionylchlorid erscheinen.

0,5252 g gaben 0,3450 g $BaSO_4$
0,4000 g „ 0,2930 g AgCl,
0,4465 g „ 0,3260 g „
0,8230 g sättigten, nach Kjeldahl behandelt, 45,4 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure,
1,5427 g sättigten 86,0 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure.

Berechnet für $[2C_6H_5N(CH_3)_2+SOCl_2]$		Gefunden I.	II.
S	8,86	9,02	—
N	7,76	7,72	7,80
Cl	19,66	19,34	19,28

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei etwa 100°, indem schon bei 80° die rote Farbe in eine grüne übergeht. Durch Wasser wird sie leicht zersetzt. Sie ist unlöslich in Petroläther, Äther und Benzol. Durch Alkohol wird sie unter Zersetzung zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst, aus welcher sich im Exsikkator eine weisse Krystallmasse abscheidet. In zugeschmolzenen Röhrchen lässt sie sich monatelang unverändert aufbewahren.

Die ganze Menge der so erhaltenen Krystalle wurde nun, nachdem der Petroläther durch Abtropfenlassen möglichst entfernt war, mit etwa 1½ kg. Eiswasser zersetzt. Hierbei resultierte:

I. Eine farblose nach SO_2 riechende Lösung und
II. Ein schön gelbes amorphes Pulver.

I. Untersuchung der Lösung.

Dieselbe wurde, um jede Erwärmung zu vermeiden, sofort in eine abgekühlte Lösung von kohlensaurem Natron filtriert. Unter Aufbrausen schied sich hierbei viel Dimethylanilin und auch etwas Thiodimethylanilin ab. Nach Entfernung des ersteren durch Wasserdämpfe blieb das in Wasser ganz unlösliche Thiodimethylanilin zurück, welches aus heissem Alkohol unkrystalliert Schmelzpunkt, Eigenschaften und Schwefelgehalt der von Michaelis und Godchaux beschriebenen Verbindung zeigte.

Die von der Thioverbindung abfiltrierte alkalische Flüssigkeit wurde nun auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand fein gepulvert, im Wasserdampftrockenschrank völlig getrocknet und wiederholt mit absolutem Alkohol extrahiert. In der rückständigen Salzmasse hinterblieb neben Chlornatrium, kohlensaurem und schwefligsaurem Natrium auch etwas von dem in Alkohol unlöslichen dimethylanilinsulfonsauren Natrium. Um letzteres zu isolieren, wurde dasselbe mit wenig heissem Wasser behandelt, so dass die grösste Menge des Chlornatrium zurückblieb. Aus dem heissen Filtrat schiede sich zuerst noch etwas Chlornatrium, nachher aber feine bis 2 cm lange Nadeln von dimethylanilinsulfonsaurem Natrium aus, dessen Zusammensetzung durch eine Krystallwasser, Schwefel- und Stickstoffbestimmung bestätigt wurde.

Der alkoholische Auszug der Salzmasse, welcher nur reines dimethylanilinsulfinsaures Natrium

$$O_2S<\begin{matrix}C_6H_5N(CH_3)_2\\Na\end{matrix}$$

enthielt, wurde nun eingedampft. Schon beim Eindampfen schied sich die Verbindung in glänzenden Blättchen aus und beim Erkalten erstarrte die stark eingeengte Lösung zu einem Krystallbrei, welcher aus Thonplatten getrocknet wurde. Das so erhaltene Produkt wurde wiederholt dargestellt und durch erneute Analysen der

Beweis erbracht, dass die Zusammensetzung immer dieselbe war.

Zur Natriumbestimmung wurde der Körper verascht, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und das gebildete saure schwefelsaure Natrium unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak durch Glühen bis zum konstanten Gewicht in das neutrale Salz übergeführt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1) 0,3669 g gaben 0,1322 g Na_2SO_4.
2) 0,2699 g „ 0,0982 g „
3) 0,3128 g „ 0,1107 g „
4) 0,8251 g „ 0,2866 g „
5) 0,5685 g „ 0,1968 g „
6) 0,5711 g „ 0,1962 g „
7) 0,6213 g „ 0,2148 g „

1) 0,1271 g gaben mit Bleichromat verbrannt 0,2100 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.

2) 0,2212 g gaben mit Bleichromat verbrannt 0,1012 g H_2O.

3) 0,3714 g gaben nach Messinger mit Chromsäure verbrannt 0,6286 g CO_2.

4) 0,3322 g gaben mit Chromsäure verbrannt 0,5545 g CO_2.

1) 0,1292 g gaben bei 17,5° und 769 mm Druck 7,4 ccm feuchten Stickstoff.

2) 0,1412 g gaben bei 20° und 764 mm Druck 8,4 ccm feuchten Stickstoff.

3) 0,7758 g sättigten nach Kjeldahl 37,2 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Schwefelsäure.

1) 0,3025 g gaben mit Brom und Wasser oxydiert 0,3340 g $BaSO_4$.

2) 0,5582 g gaben 0,6200 g $BaSO_4$.

3) 0,6390 g gaben 0,7100 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Na 11,11	11,67	11,45	11,79	11,27	11,22	11,13	11,20
C 46.38	45.06	—	46,16	45,51	—	—	—
H 4,83	5,51	5,08	—	—	—	—	—
N 6,67	6,71	6,84	6,60	—	—	—	—
S 15,46	15,16	15,27	15,25	—	—	—	—

Das dimethylanilinsulfinsaure Natrium ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, jedoch unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen verkohlt es ohne zu schmelzen. Aus Wasser krystallisiert die Verbindung mit viel Krystallwasser. Die Bestimmung des letztern führte jedoch zu unbestimmten Resultaten; eine Anzahl Versuche zeigten, dass der Körper bei derselben Temperatur (+ 15°) Wasser aus der Luft anzieht oder an dieselbe abgiebt.

II. Untersuchung des gelben Pulvers.

An der feuchten Luft und im Exsikkator gab dasselbe Schwefeldioxyd ab und färbte sich heller. Beim Kochen mit Wasser wurde es vollständig zersetzt; es entwichen Schwefeldioxyd und Dimethylanilin, während (etwas verunreinigtes) Thionyldimethylanilin zurückblieb. Beim Kochen mit Alkalien wurde die Verbindung unter Entwickelung von Dimethylanilin fast gänzlich gelöst. In der Lösung konnten dimethylanilinsulfinsaures Alkali und schwefligsaures Alkali nachgewiesen werden. Das oben erwähnte Thionyldimethylanilin war, wie weiter unten gezeigt wird, durch Zersetzung der freien Dimethylanilinsulfinsäure entstanden. Diesen Zersetzungsprodukten und der folgenden Analyse nach entspricht das gelbe Pulver einer Verbindung von Dimethylanilinsulfinsäure und schwefligsaurem Dimethylanilin, wie es folgende Formel zeigt:

$$\left[O_2S<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\H\end{matrix}+C_6H_5N(CH_3)_2.SO_2.\right]$$

1) 0,1493 g gaben bei 761 mm und 17,0° 11,2 ccm feuchten Stickstoff.

2) 0,8120 g sättigten nach Kjeldahl behandelt 43,6 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure.

3) 0,3560 g sättigten 29,7 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure.

1) 0,4648 g gaben 0,5823 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
N = 7,57	7,69	7,52	7,48	7,85
S = 17,29	17,20	—	—	—

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 126°. In heissem Alkohol löst sie sich unter Zersetzung, wobei der Geruch nach SO_2 auftritt.

Die Menge des gelben Körpers stieg bei zunehmender Temperatur des zur Zersetzung der 10ten Verbindung angewandten Wassers, wie es folgende Beispiele beweisen:

(Bei den Temperaturen unter 0° wurde die Zersetzung durch eine aus Eis und Kochsalz bestehende Kältemischung bewirkt).

Temperatur des Zersetzungswassers	Ausbeute an gelbem Pulver bei Anwendung von 20 g Thionylchlorid
— 20°	1,5 g
— 10°	2,2 g
— 3°	6,2 g
0°	7,0 g
0°	7,5 g
+ 10°	9,3 g
+ 10°	10,0 g

Dementsprechend verminderte sich die Ausbeute an dimethylanilinsulfinsaurem Natrium bei steigender Temperatur:

Temperatur des Zersetzungswassers	Ausbeute bei Anwendung von 20 g Thionylchlorid
— 15°	9,0 g dimethylanilinsulfinsaures Natron.
+ 15°	4,0 g

Demnach scheint das gelbe Pulver durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Dimethylanilinsulfinsäure und Dimethylanilin als sek. Zersetzungsprodukt zu entstehen, wofür auch der Umstand spricht, das beim Zersetzen mit warmem Wasser (20°) der Geruch nach SO_2 auftritt. Durch direkte Vereinigung dieser Komponenten lässt sich die Verbindung jedoch nicht darstellen.

Ferner nahm beim Zersetzen des roten Körpers mit Wasser bei steigender Temperatur die Menge der Thioverbindung und der Sulfosäure zu. Während sich bei sehr niedriger Temperatur (— 25°) statt der Thioverbindung nur geringe Mengen Thionylverbindung bildeten, wurden beim Zersetzen mit Wasser von + 20° nur sehr geringe Mengen oder keine Spur Sulfinsäure, dagegen grosse Mengen der Sulfosäure und durch Alkali sich abscheidender Thioverbindung nachgewiesen.

Temperatur des Zersetzungswassers	Ausbeute bei Anwendung von 20 g Thionylchlorid
— 25°	0,2 g Thionyldimethylanilin,
+ 10°	2,3 g Thiodimethylanilin.

Es lässt sich auch wohl so die von A. Michaelis und Godchaux[1] beschriebene Reaktion erklären.

R. Otto[2] hatte gezeigt, dass durch Einwirkung von Halogenalkyl auf die sulfinsauren Alkalisalze keine esterartigen Verbindungen sondern Sulfone erhalten werden.

[1] Ber. 23. 1. 553.
[2] Ber. 13. 1. 1272.

So erhielt er z. B. aus benzolsulfinsaurem Natrium durch Bromäthyl das Phenyläthylsulfon $O_2S<\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}$ ein sehr beständiger Körper, welcher selbst durch Erhitzen von alkohol. Kali unter Druck nicht verändert wurde und welchen er mit dem von Beckmann[1] aus Phenyläthylsulfid durch Oxydation dargestellten Phenyläthylsulfon identisch fand. Da sich diese Reaktion, wie R. Otto zeigte, auf alle Sulfinsäuren anwenden liess, so konnte dieselbe auch als Beweis dienen, dass dem oben beschriebenen Natriumsalz wirklich eine Dimethylsulfinsäure zu Grunde liegt.

Dimethylanilinäthylsulfon.

$$O_2S<\begin{matrix}C_5H_4N(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}.$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurden äquivalente Mengen von dimethylanilinsulfinsaurem Natrium und Bromäthyl in absolutem Alkohol gelöst und 12 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt; der Alkohol wurde dann abdestilliert und der Rückstand einigemal zur Entfernung des gebildeten Bromnatriums mit wenig kaltem Wasser behandelt, wobei das in letzterem schwer lösliche Dimethylanilinäthylsulfon zurückblieb. Zur Reinigung wurde es hierauf in viel heissem Wasser gelöst, und die Lösung von dem geringen Rückstand abfiltriert. Beim Erkalten krystallisierte das Dimethylanilinäthylsulfon in glänzenden farblosen Blättchen aus.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,3594 g gaben mit Brom und Wasser oxydiert 0,3880 g $BaSO_4$.

0,8177 g sättigten nach Kjeldahl 38,0 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Schwefelsäure.

Berechnet:	Gefunden:
S 15,02	14,85
N 6,58.	6,50.

Der Schmelzpunkt dieses Sulfons liegt bei 116°. Es löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol, ferner in Äther und auch etwas in Petroläther.

Die Verbindung ist beständig gegen verseifende Mittel, besitzt noch basische Eigenschaften und bildet mit Säuren Salze.

Salzsaures Dimethylanilinäthylsulfon.

$$O_2S<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2 . HCl\\C_2H_5\end{matrix}$$

Das Sulfon wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Nach längerem Stehen im Exsikkator über Ätzkali schied sich das Salz als farblose Krystallmasse vom Schmelzpunkt 139—140° ab.

Chlorbestimmung.

0,5121 g gaben mit Ätzkalk verbrannt 0,2883 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 14,23	13,92

Beim Auflösen des Salzes in Wasser scheidet sich freies Dimethylanilinäthylsulfon ab.

Wässrige Pikrinsäurelösung gab in der salzsauren Lösung des Dimethylanilinäthylsulfons einen gelben flockigen Niederschlag, welcher sich leicht in Alkohol löste und beim Verdunsten der Lösung in gelben Kryställchen zurückblieb, dieselben zeigten teils helle, teils dunkle Farbe, dementsprechend verschiedene Schmelzpunkte und liessen sich schlecht von einander trennen, weshalb von einer näheren Untersuchung Abstand genommen wurde.

Dimethylanilinmethylsulfon.

$$O_2S<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\CH_3\end{matrix}$$

Dieser Körper wurde in analoger Weise wie die Äthylverbindung erhalten. Er krystallisiert aus heissem Wasser in farblosen Nadeln und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die entsprechende Aethylverbindung.

Schwefelbestimmung.

0,5030 g gaben mit Brom und Wasser oxydiert 0,5824 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 16,08.	15,91.

Schmelzpunkt 166—167.

Dimethylanilinsulfinsaures Kali.

$$O_2S<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\K\end{matrix}$$

Dieses Salz wurde dargestellt durch Zersetzen des roten Körpers mit Eiswasser, Abfiltrieren der Lösung von dem gelben Pulver und Übersättigen derselben mit kohlensaurem Kali in ganz ähnlicher Weise wie das Natriumsalz; es ist wie letzteres in Alkohol und Wasser leicht löslich und enthält, aus Wasser unkrystallisiert, ebenfalls unbestimmte Mengen von Krystallwasser. Aus Wasser wurde es manchmal erhalten in schönen grossen rhombischen Tafeln, welche bald verwitterten.

Analyse:

1) 0,3410 g gaben 0,1350 g K_2SO_4
2) 0,9780 g „ 0,3813 g „
3) 0,5419 g „ 0,2115 g „
4) 0,7430 g „ 0,2932 g „

1) 0,5592 g gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,8700 g CO_2 und 0,2493 g S_2O.

2) 0,1976 g gaben 0,3059 g CO_2 und 0,0900 g H_2O.

3) 0,3835 g gaben 0,1747 g H_2O.

4) 0,3983 g gaben 0,1800 g H_2O.

5) 0,3780 g gaben, mit Chromsäure verbrannt, 0,5878 g CO_2.

6) 0,2779 g gaben, mit Chromsäure verbrannt, 0,4420 g CO_2.

1) 0,3130 g gaben 0,3200 g $BaSO_4$,
2) 0,9286 g gaben 0,9515 g $BaSO_4$,
3) 0,3010 g gaben 0,3142 g $BaSO_4$.

1) 0,1331 g gaben bei 16,5° und 769 mm Druck 6,8 ccm feuchten Stickstoff.

2) 0,1739 g gaben bei 18,0° und 766 mm Druck 9,3 ccm feuchten Stickstoff.

3) 1,0532 g sättigten nach Kjeldahl 92,8 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Schwefelsäure.

Berechnet:	Gefunden:					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
K 17,49	17,74	17,47	17,49	17,70	—	—
C 43,05	42,43	42,24	—	—	42,40	43,38
H 4,48	4,93	5,06	5,05	5,02	—	—
S 14,35	14,05	14,07	14,30	—	—	—
N 6,28	6,01	6,24	6,17	—	—	—

Das Salz verkohlt ohne zu schmelzen.

Das Baryumsalz konnte nicht wie das Kalium- und Natriumsalz dargestellt werden, da dasselbe in Alkohol unlöslich ist.

Von den Metallsalzen gaben in der wässrigen Lösung des dimethylanilinsulfinsauren Alkalis nur salpetersaures Silber und essigsaures Uran einen weissen bez. gelben Niederschlag. Der Silberniederschlag färbte sich bald dunkel und zeigte einen um 3% höheren Silbergehalt als dem dimethylanilinsulfinsauren Silber entspricht.

Die freie Dimethylanilinsulfinsäure erwies sich als sehr wenig beständig, weshalb davon Abstand genommen wurde, dieselbe darzustellen. Die wässrige Lösung der Sulfinsäure, welche erhalten wurde durch Zersetzen des Alkalisalzes mit der äquivalenten Menge sehr verdünnter Schwefelsäure, schied allmählich schon bei Zimmertemperatur, momentan aber beim Kochen, Thionyldimethylanilin ab. Zwei Mol. der Sulfinsäure zerlegten sich hierbei in die

Thionylverbindung, Schwefeldioxyd und Wasser, wie es folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\,O_2S{<}\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\H\end{matrix} =$$

$$OS{<}\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} + SO_2 + H_2O.$$

Um nun nachzuweisen, dass diese Reaktion in glatter Weise verläuft, wurde eine abgewogene Menge des Kaliumsalzes mit einer abgemessenen Menge $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure etwas im Überschuss versetzt, das Schwefeldioxyd in Natronlauge abdestilliert und mit Brom zu Schwefelsäure oxydiert. In der abdestillierten Flüssigkeit hinterblieb noch eine kleine Menge des Schwefeldioxyds als Schwefelsäure, welche ebenfalls mitbestimmt wurde. 0,8482 g der Verbindung gaben, auf diese Weise behandelt, im Destillat:

	0,4317 g $BaSO_4$
In der Flüssigkeit:	0,0120 g $BaSO_4$
	0,4437 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
S = 7,18.	7,19.

Thionyldimethylanilin.

$$OS{<}\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$$

Auf folgende Weise konnte die Verbindung bequem in reinem Zustande erhalten werden.

Zu einer Lösung des dimethylanilinsulfinsauren Alkalisalzes in Wasser wurde wässrige schweflige Säure bis zur stark sauren Reaktion gesetzt und das Ganze dann im kochenden Wasserbade erhitzt. Die Thioverbindung schied sich hierbei in glänzenden farblosen Kryställchen ab. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,3125 g gaben 0,7608 g CO_2 und 0,1914 g H_2O.

0,1333 g gaben bei 752 mm Druck und 13° 11,2 ccm feuchten Stickstoff.

0,2535 g gaben bei 741 mm Druck und 13,5° 21,8 ccm feuchten Stickstoff.

0,3480 g gaben bei 772,5 mm Druck und 16° 26,0 ccm feuchten Stickstoff.

0,5128 g sättigten nach Kjeldahl 70,3 ccm 1/20 Norm.-Schwefelsäure.

0,4155 g gaben 0,3215 g $BaSO_4$.
0,1979 g gaben 0,1546 g $BaSO_4$.
0,4010 g gaben 0,3230 g $BaSO_4$.
0,2046 g gaben 0,1669 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	66,67	66,39	—	—	—
H	6,94	6,80	—	—	—
N	9,72	9,82	9,72	9,99	9,60
S	11,11	10,86	10,73	11,05	11,19

Die Verbindung schmilzt bei 151—152° zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Sie ist sehr leicht löslich in Chloroform, heissem Methyl- und Äthylalkohol, leicht löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, ferner löslich in Benzol. Schwer löslich in kaltem jedoch leicht löslich in heissem Schwefelkohlenstoff, und Tetrachlorkohlenstoff, wenig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. In kochendem Wasser ist die Verbindung etwas löslich und krystallisiert beim Erkalten aus.

Verdünnte Salzsäure spaltet das Thionyldimethylanilin nach längerem Kochen in Schwefeldioxyd und Dimethylanilin nach folgender Gleichung:

$$OS<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}+H_2O=SO_2+2C_6H_5N(CH_3)_2.$$

0,5480 g wurden mit 250 ccm Salzsäure (1:3) 1½ Stunde gekocht und das entweichende Schwefeldioxyd in Natronlauge aufgefangen und mit Brom oxydiert; ein kleiner

Teil des Schwefeldioxyds war als Schwefelsäure in dem Kolben zurückgeblieben und wurde ebenfalls mit bestimmt.

$BaSo_4$ im Destillat	0,3895 g
$BaSo_4$ in der abdestillierten Flüssigkeit	0,0305 g
	0,4200 g

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,11.	10,52.

Das Thionyldimethylanilin lässt sich durch Natrium zu Thiodimethylanilin reduzieren.

Um die Reduktion auszuführen wurde zu der alkoholischen Lösung der Thionylverbindung Natrium in kleinen Stückchen bis zum Überschuss hinzugefügt und dann der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Der Rückstand wurde nun mit Wasser behandelt, die Lösung von der zurückbleibenden Thioverbindung getrennt und letztere aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 126° und erwiesen sich auch in den Eigenschaften mit dem von A. Michaelis[1] und Godchaux erhaltenen Thiodimethylanilin identisch.

Schwefelbestimmung.

0,2056 g gaben, mit Brom und Wasser oxydiert, 0,1713 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,76.	11,45.

Zur Bestätigung der Formel des Thionyldimethylanilins wurde noch die Molekulargrösse ermittelt durch Bestimmung der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur der Lösung des Körpers in Benzol, welche zu folgenden Resultaten führte:

I. Versuch:

Erstarrungstemperatur des Benzols $\begin{cases} 4{,}02 \\ 4{,}02. \end{cases}$

[1] Ber. 23. 1. 553.

Erstarrungstemperatur der Lösung von 0,1192 g der Verbindung in 13,2 g Benzol $\begin{cases}3{,}85\\3{,}85\end{cases}$

Daraus berechnete Molekulargrösse 263.

II. Versuch:

Erstarrungstemperatur des Benzols $\begin{cases}4{,}035^0\\4{,}035^0\end{cases}$

Erstarrungstemperatur der Lösung von 0,0967 g der Verbindung in 18,5 g Benzol $\begin{cases}3{,}935\\3{,}94\\3{,}94.\end{cases}$

Daraus berechnete Molekulargrösse 275. Die theoretisch berechnete Molekulargrösse beträgt 288.

Das Thionyldimethylanilin hat ausgeprägt basische Eigenschaften und liefert eine Anzahl gut krystallisierender Salze und Doppelverbindungen.

Salzsaures Thionyldimethylanilin.

$$OS<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\,.\,HCl\\C_6H_4N(CH_3)_2\,.\,HCl.\end{matrix}$$

Thionyldimethylanilin wurde mit stark verdünnter Salzsäure einige Stunden unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen, und die Lösung dann von der ungelöst gebliebenen Thionylverbindung getrennt. Beim Stehen im Exsikkator krystallisierte das salzsaure Salz in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 174.

0,3600 g gaben, mit Kalk verbrannt, 0,2850 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,69.	19,58.

Beim Auflösen des Salzes in Wasser schied sich freies Thionyldimethylanilin krystallinisch ab.

Pikrinsaures Thionyldimethylanilin.

Durch Zusatz einer wässrigen Pikrinsäurelösung zu einer salzsauren Lösung des Thionyldimethylanilins fielen die den folgenden beiden Formeln entsprechenden pikrinsauren Verbindungen als gelbe Niederschläge aus:

$$OS<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH.\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$$

$$OS<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH\\ C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH.\end{matrix}$$

Die Verbindung mit einem Molekül Pikrinsäure wurde erhalten durch Zusatz einer wässrigen Pikrinsäurelösung zu einer salzsauren Lösung von Thionyldimethylanilin, welche mit letzterer Base gesättigt war, als ein röthlichbrauner Niederschlag, welcher sich zu einer festen Masse zusammenballte. Bei weiterem Zusatz von Pikrinsäure fiel die Verbindung mit zwei Molekülen Pikrinsäure in gelben Flocken aus, welche sich von der festen Masse durch Abspülen leicht trennen liessen.

Das Salz mit einem Molekül Pikrinsäure löste sich leicht in kaltem Alkohol und hinterblieb beim Verdunsten desselben in bräunlichen unscheinbaren Warzen vom Schmelzpunkt 119°.

Analyse:

0,1559 g gaben, bei 764 mm Druck und 23,5° 16,3 ccm feuchten Stickstoff.

0,4653 g gaben, mit Brom und Wasser oxydiert, 0,2100 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,54	13,63
S = 6,17.	6,20.

Enthielt die Lösung des Thionyldimethylanilins überschüssige Salzsäure, so wurde durch wässrige Pikrinsäurelösung das Salz mit zwei Molekülen Pikrinsäure als gelber flockiger Niederschlag erhalten, welcher sich leicht in heissem Alkohol löste und beim Erkalten desselben in

schönen gelben Nadeln auskrystallisierte. Dieselbe Verbindung fiel auch bei Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zu einer Lösung von Thionyldimethylanilin in Alkohol in gelben Nadeln aus.

0,1412 g lieferten bei 15° und 762 mm Druck 18,1 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,01.	15,05.

Der Schmelzpunkt liegt bei 155—156°. Das Salz ist in heissem Wasser löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten in sehr feinen Nadeln.

Platindoppelsalze des Thionyldimethylanilins.

I.

$$OS<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}.H_2PtCl_6+8H_2O.$$

Zu einer möglichst von überschüssiger Säure freien salzsauren Lösung von Thionyldimethylanilin wurde tropfenweise Platinchlorid gesetzt, wobei die Doppelverbindung als bräunlichgelber krystallinischer Niederschlag ausfiel. Eine Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da sich die Verbindung schon bei 50° zersetzte.

Platinbestimmung.

0,2350 g gaben 0,0540 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 23,11.	23,21.

Die Verbindung verkohlt ohne zu schmelzen.

II.

$$OS<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}.H_2PtCl_6+2H_2O.$$

Diese Verbinduug wurde erhalten durch Zusatz von Platinchlorid zu einer überschüssige Säure enthaltenden salzsauren Lösung von Thionyldimethylanilin als krystallinischer bräunlichgelber Niederschlag von etwas dunklerer Farbe als der oben beschriebene. Eine Krystallwasserbestimmung konnte hier ebenfalls wegen eintretender

Zersetzung nicht ausgeführt werden. Die Platinbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

1) 0,2750 g gaben 0,0732 g Platin.
2) 0,3105 g gaben 0,0830 g Platin.
2) 0,3662 g gaben 0,0979 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Pt = 26,52.	26,62.	26,74.	26,73.

Die Verbindung verkohlt ohne zu schmelzen.

Ein ferrocyanwasserstoffsaures Salz konnte nicht erhalten werden; auf Zusatz von Ferrocyankalium zu einer Lösung von Thionyldimethylanilin fiel stets leztere Verbindung aus, da dieselbe von der Ferrocyanwasserstoffsäure nicht gebunden wurde.

Mit Schwefeldioxyd gab das Thionyldimethylanilin schön gelb gefärbte krystallisierte Verbindungen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur SO_2 verloren und nicht näher untersucht wurden.

Thionylchlorid und Diäthylanilin.

Erfolgte die Einwirkung dieser beiden Körper unter denselben Verdünnungsverhältnissen wie beim Dimethylanilin, so resultierte ein schmutzigroter Niederschlag, welcher beim Zersetzen mit Wasser und kohlensaurem Alkali zwar die Thioverbindung aber keine Spur der Sulfinsäure lieferte. Um hier zum Ziele zu gelangen, war eine geringere Verdünnung der Reagentien und sogar ein gelindes Erwärmen erforderlich. Die Reaktion ging auch besser in Benzollösung als in einer solchen von Petroläther vor sich.

Diäthylanilinsulfinsaures Natrium.

$$O_2S<\begin{matrix}C_6H_4N(C_2H_5)_2\\Na\end{matrix}.$$

Zur Herstellung dieses Körpers wurden 6 g (2 Mol.) Diäthylanilin in 35 ccm Benzol gelöst und dazu unter

Umschwenken 1,2 g (1 Mol.) mit 15 ccm Benzol verdünntes Thionylchlorid gegeben. Hierbei stieg die Temperatur auf etwa 40° und es setzte sich an den Wänden des Gefässes eine schön rote Krystallmasse ab, welche sich analog der betreffenden Methylverbindung zusammengesetzt zeigte.

Chlorbestimmung.

0,3785 g gaben 0,2450 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$[2\,C_6H_5N(C_2H_5)_2 + SOCl_2]$	
Cl 16,55.	16,02.

Die Darstellung des Körpers gelang am besten, wenn mit den oben angegebenen kleinen Mengen gearbeitet wurde.

Die so erhaltenen roten Krystalle wurden nun mit Eiswasser zersetzt, und die Lösung mit kohlensaurem Natron übersättigt. Es schied sich hierbei Diäthylanilin und Thiodiäthylanilin ab; ein gelbes Pulver, wie bei der Methylverbindung, bildete sich jedoch nicht. (Beim Behandeln der roten Äthylverbindung mit Wasser von + 50° bildete sich etwas einer gelben schmierigen Verbindung, welche nicht näher untersucht wurde.) Das Diäthylanilin wurde nun durch Wasserdämpfe vertrieben, und die Flüssigkeit von dem zurückbleibenden Thiodiäthylanilin abfiltriert. Letzteres zeigte, aus Alkohol umkrystallisiert, Schmelzpunkt und Eigenschaften der von A. Michaelis und Godchaux beschriebenen Verbindung. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, und der trockene Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert, wobei das diäthylanilinsulfinsaure Natrium in Lösung ging. Beim Verdunsten des Alkohols blieb dasselbe in farblosen glänzenden Kryställchen zurück, welche ohne zu schmelzen verkohlten.

Analyse.

0,3011 g gaben 0,0930 g Na_2SO_4.
0,2815 g gaben 0,0855 g Na_2SO_4.
0,4703 g gaben 0,4673 g $BaSO_4$.

0,2366 g gaben bei 763 mm und 18° 12,3 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Na 9,79	10,01	9,84
S 13,62	13,65	—
N 5,96.	6,07.	—

Diäthylanilinsulfinsaures Kalium.

$$O_2S<\begin{matrix}C_6H_4N(C_2H_5)_2\\K\end{matrix}.$$

In ähnlicher Weise wie das Natriumsalz wurde das diäthylanilinsulfinsaure Kalium erhalten.

Analyse:

1) 0,3904 g gaben 0,1374 g K_2SO_4.
2) 0,5448 g gaben 0,1883 g K_2SO_4.
3) 1,0072 g gaben 0,3547 g K_2SO_4.

1) 0,2452 g gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,4190 g CO_2 und 0,1322 g H_2O.

2) 0,3170 g gaben nach Messinger, mit Chromsäure verbrannt, 0,5558 g CO_2.

1) 0,4088 g gaben, mit Brom und Wasser oxydiert, 0,3709 g $BaSO_4$.

1) 0,1695 g gaben, bei 16° und 759 mm Druck, 8,0 ccm feuchten Stickstoff.

2) 0,1890 g gaben, bei 16,5° und 760 mm Druck, 9,1 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
K 15,54	15,77	15,49	15,78
C 47,81	46,61	47,82	—
H 5,58	5,99	—	—
S 12,75	12,46	—	—
N 5,58.	5,50.	5,66.	—

Die freie Diäthylanilinsulfinsäure zeigte beim Kochen der wässrigen Lösung dieselbe Spaltung in die Thionylverbindung, Schwefeldioxyd und Wasser wie die Dimethylanilinsulfinsäure.

Thionyldiäthylanilin.

$$OS<\begin{matrix}C_6H_4N(C_2H_5)_2\\C_6H_4N(C_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Zu der Lösung des diäthylanilinsulfinsauren Alkalis wurde wässrige Schwefligesäure bis zur stark sauren Reaktion gefügt und dieselbe dann im Wasserbade erwärmt, wobei die Thionylverbindung in glänzenden farblosen Kryställchen ausfiel.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2035 g gaben mit Brom und Wasser oxydiert, 0,1346 g $BaSO_4$.

0,1654 g gaben, bei 20° und 764 mm Druck 12,0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
S 9,30.	9,08.
N 8,14.	8,34.

Die Verbindung schmilzt bei 128—129°. Dieselbe ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform, löslich in Benzol und Äther.

Platindoppelsalze des Thionyldiäthylanilins.

I.

$$OS<\begin{matrix}C_6H_4N(C_2H_5)_2\\C_6H_4N(C_2H_5)_2\end{matrix}.H_2PtCl_6+8H_2O.$$

Beim Hinzufügen von Platinchlorid zu einer salzsauren Lösung von Thionyldiäthylanilin fiel das Doppelsalz als bräunlichgelber krystallinischer Niederschlag aus. Das Krystallwasser konnte, da sich die Verbindung beim Erwärmen zersetzte, nicht bestimmt werden.

Platinbestimmung.

0,3813 g gaben 0,0855 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 21,67.	22,16.

II.

$$OS<\begin{matrix}C_6H_4N(C_2H_5)_2\\C_6H_4N(C_2H_5)_2\end{matrix}.H_2PtCl_6+2H_2O.$$

Es gelang nicht, diese Verbindung in ähnlicher Weise wie beim Dimethylanilin zu erhalten; selbst wenn die salzsaure Lösung des Diäthylanilins schon ziemlich viel Salzsäure im Überschuss enthielt, wurde durch Platinchlorid doch nur die Verbindung mit 8 Mol. Krystallwasser gefällt. Um hier zum Ziele zu gelangen, wurde das Thionyldiäthylanilin in einem grossen Überschuss verdünnter Salzsäure gelöst und Platinchlorid zugesetzt; es schied sich hierbei kein Niederschlag ab. Beim Stehenlassen dieser Lösung über Aetzkali im Exsikkator krystallisierte das gewünschte Doppelsalz in bräunlich roten halbkugelförmigen Krystallen mit strahlenförmigem Gefüge aus. Eine direkte Wasserbestimmung war auch hier unausführbar.

Platinbestimmung.

0,4344 g gaben 0,1070 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 24,63.	24,63.

Die Platindoppelsalze verkohlen ohne zu schmelzen.

Thionylchlorid und sekundäre Amine der aliphatischen Reihe.

Thionyldiäthylamin.

$$\begin{matrix}(C_2H_5)_2N\\(C_2H_5)_2N\end{matrix}>SO.$$

Zu 25 g (4 Mol.) in ungefähr 300 g trockenem Äther gelösten Diäthylamin wurde unter Eiskühlung 10,2 g (1 Mol.) mit etwa 50 g trockenem Äther verdünntes Thionylchlorid tropfenweiss gegeben, wobei sich salzsaures Diäthylamin als weisser Niederschlag ausschied, welcher

nach einigen Stunden ruhigen Stehens sich krystallinisch absetzte. Die ätherische Lösung wurde nun durch Filtration von dem Niederschlage getrennt und der Äther abdestilliert. Hierbei hinterblieb das Thionyldiäthylamin als eine bräunlichrote ölige trübe Flüssigkeit, welche sich beim Stehen klärte und etwas einer, durch Anziehung von Feuchtigkeit entstandenen, Verbindung von Schwefeldioxyd und Diäthylamin in weissen Kryställchen abschied. Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$4(C_2H_5)_2NH + SOCl_2 = \begin{matrix}(C_2H_5)_2N\\(C_2H_5)_2N\end{matrix}\!>SO + 2(C_2H_5)_2NH.HCl.$$

Das so erhaltene Rohprodukt wurde nun zur Reinigung im Vakuum destilliert. Die zuerst übergehenden Tropfen waren rötlichgelb, dann destillierte das reine Thionyldiäthylamin bei 118° unter einem Druck von 27—28 mm als hellgelbe Flüssigkeit. Der Inhalt des Kölbchens färbte sich immer dunkler und schliesslich zersetzte sich ein noch verhältnismässig grosser Teil der Flüssigkeit.

Die Analyse der reinen Thionylverbindung ergab folgende Werte:

0,2163 g gaben 0,3915 g CO_2 und 0,2120 g H_2O.

0,1970 g gaben 25,5 ccm feuchten Stickstoff bei 14,0° und 746 mm Druck.

0,5932 g gaben, mit Brom und Wasser oxydiert, 0,7244 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C 50,00.	49,36.
H 10,42.	10,88.
N 14,58.	14,94.
S 16,67.	16,77.

Das Thionyldiäthylamin ist, frisch destilliert, eine hellgelbe Flüssigkeit, welche aber bald dunkler wird und nach einigen Stunden eine rötlichbraune Farbe annimmt. Ein

Versuch, das Nachdunkeln durch Destillieren im Vakuum in einer Kohlensäureatmosphäre zu verhüten, führte nicht zum Ziel. Der Geruch der Verbindung erinnert an Thiopiperidin.

Das Thionyldiäthylamin ist etwas leichter als Wasser, sein spez. Gewicht beträgt 0,985. Durch Wasser und verdünnte Alkalien wird es allmählig zersetzt im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}(C_2H_5)_2N\\(C_2H_5)_2N\end{matrix}\!\!>SO + H_2O = 2(C_2H_5)_2NH + SO_2.$$

Von verdünnten Säuren wird die Verbindung gelöst unter Bildung des Diäthylaminsalzes und Freiwerden von Schwefeldioxyd. Demnach ist die Verbindung eine schwache Base.

Wie oben erwähnt, schieden sich aus dem Thionyldiäthylamin durch Feuchtigkeitsanziehung Kryställchen aus, welche wohl nichts anderes als eine Verbindung von Schwefeldioxyd mit Diäthylamin sein konnten, die sich nach folgender Gleichung gebildet hatte:

$$\begin{matrix}(C_2H_5)_2N\\(C_2H_5)_2N\end{matrix}\!\!>SO + HOH = (C_2H_5)_2NH.SO_2 + (C_2H_5)_2NH.$$

Nach A. Michaelis[1] sind die Verbindungen der Amine mit Schwefeldioxyd Thionaminsäuren, welche sich von der hypothetischen Schwefligensäure H_2SO_3 durch Ersetzen von Hydroxyl gegen den Aminrest ableiten, wobei es noch dahingestellt bleibt, ob den Verbindungen die symetrische oder unsymetrische Säure zu Grunde liegt.

Es wären also diese Verbindungen folgendermassen zu schreiben:

$$(C_2H_5)_2N.SO.OH \text{ oder } (C_2H_5)_2N.SO_2.H.$$

Um diese Verbindung direkt darzustellen und kennen zu lernen wurde trockenes Schwefeldioxyd über eine Lösung von Diäthylamin in trockenen Äther geleitet, wobei sich die Verbindung als weisses, sehr hygroskopisches Pulver abschied.

[1] Lieb. Ann. 274 182.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3100 g gaben, mit Brom und Wasser oxydiert, 0,5200 g $BaSO_4$.

0,1690 g gaben, bei 764 mm Druck und 19°/₀, 15,0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für: $(C_2H_5)_2N.SO_2H$	Gefunden:
N 10,22.	10,25.
S 23,35.	23,03.

Thionyldimethylamin.

$[(CH_3)_2N]_2SO$.

Das zur Darstellung dieses Körpers verwandte Dimethylamin wurde durch Kochen des Nitrosodimethylanilins mit verdünnter Natronlauge dargestellt. Das bei 7° siedende Amin war, nachdem es zwei ein Meter lange mit Natronkalk gefüllte Röhren passiert hatte, vollkommen trocken und wurde in einer Kältemischung kondensiert. Die Synthese wurde genau so ausgeführt, wie dieselbe bei der Herstellung des Thionyldiäthylamins beschrieben ist und verlief auch in analoger Weise.

Das dunkel gefärbte Rohprodukt lieferte im Vakuum bei 83 bis 84° unter einem Druck von 27—28 mm die reine Thionylverbindung als eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit.

Beim weiteren Destillieren zersetzte sich auch hier der im Kölbchen verbliebene Rest unter Entwickelung von weissen Dämpfen.

Analyse:

0,2150 g gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,2830 g CO_2 und 0,1780 g H_2O.

0,1536 g gaben, bei 747,5 mm Druck und 17,0°, 26,3 ccm feuchten Stickstoff.

0,3033 g gaben, mit Brom und Wasser oxydiert, 0,5150 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C 35,30.	35,91.
H 8,82.	9,19.
N 20,58.	19,7.
S 23,53.	23,31.

Dass der Stickstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde lässt sich wohl dadurch erklären, dass die anfangs durch das Verbrennungsrohr streichende feuchte Luft etwas von der Thionylverbindung zersetzte und das flüchtige Dimethylamin mitführte.

Das Thionyldimethylamin ist eine hellgelbe Flüssigkeit, welche sich, selbst nach monatelangem Aufbewahren nicht dunkler färbt.

Die Verbindung riecht intensiv nach Pfefferminzöl. Sie löst sich leicht in Wasser auf, ohne dass eine sofortige Zersetzung eintritt, wie der Geruch der Lösung nach Pfefferminzöl beweist. Mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, liefert die Verbindung schon in der Kälte Schwefeldioxyd. Das spez. Gewicht derselben, welches nur mit einer sehr geringen Menge (0,4 g) bestimmt werden konnte, ist etwa 0,943.

Thionyldiisoamylamin.

$$(C_5H_{11})_2N\!>\!SO.$$
$$(C_5H_{11})_2N$$

Diese Verbinduug wurde in analoger Weise wie die beiden vorigen dargestellt, jedoch waren wiederholte Versuche, das Rohprodukt durch Destillieren im Vakuum zu reinigen, erfolglos, da sich der Körper schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur zersetzte. Durch Ausfrierenlassen gelang es auch nicht, die reine Thionylverbindung zu isolieren. Es wurde daher zur Gewinnung derselben folgender Weg eingeschlagen:

4 Moleküle Diisoamylamin und 1 Molekül Thionylchlorid wurden genau abgewogen und dann die Reaktion in ätherischer Lösung ausgeführt, indem auf das peinlichste

eine Anziehung von Feuchtigkeit vermieden wurde. Nachdem sich durch mehrtägiges Stehen in einem gut verschlossenen Gefäss das salzsaure Salz fest abgesetzt hatte, wurde die ätherische Lösung in eine Schale abgegossen, welche sich über Phosphorsäureanhydrid in einem Exsikkator befand und letzterer sofort evakuiert. Das Thionyldiisoamylamin hinterblieb hierbei als eine hellgelbe Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, welche bald nachdunkelte.

Analyse.

0,4014 g gaben, mit Brom und Wasser oxydiert, 0,2455 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 8,89.	8,40.

Das spez. Gewicht der Verbindung ist 0,900.

Thionyldiisobutylamin.

$$\begin{matrix}(C_4H_9)_2N\\(C_4H_9)_2N\end{matrix}\!\!>SO.$$

Das Rohprodukt dieser Verbindung liess sich ebenfalls nicht im Vakuum destillieren. Dieselbe wurde daher wie das Thionyldiisoamylamin dargestellt und als eine hellgelbe Flüssigkeit von eigentümlichen Geruch erhalten, welche bald nachdunkelte.

Schwefelbestimmung.

0,4142 g gaben, mit Brom und Wasser oxydiert, 0,2988 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,53.	9,90.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszusprechen.